

## ⑫公開特許公報 (A)

昭54—56674

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
B 29 D 7/24識別記号 ⑬日本分類  
1 0 5 25(5) K 421庁内整理番号 ⑭公開 昭和54年(1979)5月7日  
7327—4F発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 7 頁)

## ⑮ポリエステルフィルムの製造法

⑯特 願 昭52—122264

⑰出 願 昭52(1977)10月12日

⑱発 明 者 筒井久

長浜市川崎町375番地

同 奥村法夫

長浜市川崎町375番地

同 中原拓夫

長浜市宮前町15番7号

⑲発 明 者 森田明

長浜市八幡中山町1195番地

同 池田哲男

長浜市神田町2552番地

⑳出 願 人 ダイアホイル株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5  
番2号

㉑代 理 人 弁理士 木邑林

## 明 細 書

## 1 発明の名称

ポリエステルフィルムの製造法

## 2 特許請求の範囲

熔融後、冷却固化した線状ポリエステルよりなる実質的に非晶質無定形であるポリエステルフィルム又はシートを縦方向に2段階で延伸し、第1段階目の延伸温度  $T_1$ 、延伸倍率  $FDR_1$ 、及び第2段階目の延伸温度  $T_2$ 、延伸倍率  $FDR_2$  を、下記(1)、(2)、(3)、(4)及び(5)式

即ち  $T_2 + 20^\circ\text{C} \leq T_1 \leq 130^\circ\text{C}$  ..... (1) $70^\circ\text{C} \leq T_2 \leq T_1 - 10^\circ\text{C}$  ..... (2) $FDR_1 \leq$  無定形フィルム又はシートの  $T_g$ 

下での降伏点倍率 ..... (3)

 $2.0 \leq FDR_2 \leq 4.5$  ..... (4) $4.0 \leq FDR_1 \times FDR_2 \leq 7.0$  ..... (5)

(上式において  $T_g$  は 非晶質無定形ポリエステルフィルムのガラス転移点)

を同時に満足する範囲とし、且つこの2段階延伸によつて得られるフィルムの結晶化度を15

～25%のものとし、次いで横方向に2.0～4.5倍延伸することを特徴とするポリエステル延伸フィルムの製造法。

## 3 発明の詳細な説明

この発明は二軸延伸ポリエステルフィルムの製造方法、特に縦横二軸延伸を行ない、縦方向及び横方向の厚さ減が少なく、また縦方向延伸後、横方向へ延伸する際、破断などのトラブルが少なく、且つ縦方向の  $F_g$  値の大きな延伸ポリエステルフィルムを製造する方法に係わる。

従来、ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルフィルムの二軸延伸法として、フィルム又はシート状に熔融押し出しされ、50～90℃に制御された冷却ドラムに引きとられた無定形物を、長手方向即ち縦方向に80～130℃の範囲内の温度で2.5～4.5倍に延伸し、更に長手方向と直交する方向即ち横方向に80～130℃の範囲内の温度で2～4倍に延伸する方法が知られている(例えば特公昭30—5639号公報)。

しかし従来のこのような方法で延伸を行なつた場合、縦方向に延伸する工程において、無定形フィルム又はシートの厚さ斑が増幅され、厚さ斑の点で問題があるか、又は横方向に延伸する場合破断を生じたりし、品質、収率共に満足する二軸延伸フィルムを得るには更に改良の必要がある。厚さ斑を改良する方法としては1.5~2.0倍の倍率で、何段階かの延伸を繰返して行なうか、又は自然延伸比以上の倍率(3.5~4.0倍)で延伸を行なえばよいことが知られているが、前者は装置コストが高くなつて実用的でなく、また後者の方法は横方向に延伸を行なう際、破断が生じ、現実生産に用いられている条件ではあまり高倍率にできず、 $R_f$ 値が大きく、厚さ斑の小さいフィルムを収率よく得るという点で大きな問題があつた。

厚さ斑の大きなフィルムはこれを更に加工する場合大きな支障となる。例えば厚さ斑があるとフィルムに配向斑を生じ、更には平面性不良や収縮斑を引き起し、コーティング加工時にコ

ート斑を生じたり、印刷加工時に見当ずれを生じたりして種々のトラブルの原因となり、これの改良が今なお要望されている。

更に従来の延伸方法で延伸を行なう場合には、縦方向で延伸する際に配向結晶化が進行し、このため横方向に延伸するとき、この方向における厚さ斑の大幅低下とフィルム破断などのトラブル発生防止との両者を同時に満足させることはできなかつた。

本発明者等は従来方法におけるこれらの問題点を解消し、二軸延伸フィルムの縦方向及び横方向のフィルム厚さ斑を改良し、更に横方向の延伸性を良好にして高い $R_f$ 値を有するフィルムを得るため鋭意研究を重ねた結果、ポリエステル急冷フィルムを縦方向に1段に分けて延伸し、第1段及び第2段の延伸温度、倍率及び全延伸倍率を或る特定の範囲に保持して延伸することにより従来法の欠点を除去し得ることを見出し本発明を完成した。

本発明は、縦方向及び横方向における厚み斑

- 3 -

が極めて少なく、しかも縦方向に高度の分子配向を付与した状態で横方向に破断等のトラブルなく延伸し、また最終製品の縦方向の $R_f$ 値が大きな二軸延伸ポリエステルフィルムを製造する方法を提供することを目的とするものである。そしてこの目的は本発明に従い、線状ポリエステルよりなる急冷フィルム又はシートを用い、船機押出方向即ち縦方向に延伸を行なうに際し、このフィルム又はシートの温度をそのポリエステルのガラス転移点( $T_g$ ) + 20℃以上、130℃以下の範囲内の温度に保つた状態で、降伏点以下の倍率で1段目の延伸を行ない、次いでこの方向と同じ方向に70℃以上で且つ1段目延伸温度よりも10℃以上低い温度の範囲内で、延伸倍率2.0~4.5倍で2段目の延伸を行ない、且つ1段目延伸倍率と2段目延伸倍率との積が4.0~7.0倍の範囲にあり、縦延伸後のフィルムの結晶化度が15~25%の範囲内にあるものとし、次でこのものを横方向に50~130℃の範囲内の温度及び2.0~4.5倍の

- 4 -

延伸倍率で延伸することにより達成される。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明における線状ポリエステルとは、ポリエチレンテレフタレート及びその特性が損なわれない程度に他のモノマー(例えばイソフタル酸など)を共重合したもの、或いはこれらをブレンドしたものをいい、ポリエチレンテレフタレート成分が70重量%以上含まれるものが適する。これらの原料ポリマーを用い、押出機を通してダイス又はTダイスより押出された熔融物は50~90℃の温度に制御されたキャスティングロール上で急冷され、シート又はフィルムに製膜される。キャスティング工程においては上記の方法の他に熔融シートの空気の巻き込み防止のためエチレングリコール等でシート又はフィルムをロールに密着させる方法や、特公昭37-6142号公報に記載されているように高電圧を印加して密着させる方法などがあるが、かかる改良は本発明方法でも適宜、適用できる。

第1図はポリエチレンテレフタレートの非晶

質無定形シートを1段で縦延伸したときの、延伸応力の延伸倍率による変化を各種の延伸温度について示したものである。この図表において縦軸は応力 ( $kg/cm^2$ )、横軸は伸び(%)であり、夫々の曲線に付してある温度において延伸を行ったものであり、且つ夫々の曲線において矢印で示してある箇所は降伏点であり、その数値はその点における延伸倍率(倍)である。この図からわかるように延伸時のフィルムの厚み斑は延伸温度及び延伸倍率と相関があり、延伸倍率についてみると、厚み斑を小さくするためには延伸時の応力が立ち上がる部分、即ち降伏点以下の倍率又は自然延伸領域(延伸応力が横ばいになる領域)を過ぎて延伸応力が立ち上がる領域(3倍以上)で延伸するのが好ましい。また温度についてみると、低温度で延伸すると、理論的には厚み斑は良くなるはずであるが、実際には厚み斑が悪化すると共に延伸倍率をあまり上げられず、また配向結晶化が進行して横延伸を行なう際、破断等のトラブルが生じ易くなる。

- 7 -

斑が小さく、縦方向延伸性も良好であつた。

本発明方法における縦方向の延伸では、第1段の延伸は延伸速度が4,000~50,000%/分の範囲内で行なわれるのが好ましく、延伸温度は $T_g + 20^\circ C$ 以上、 $130^\circ C$ 以下の範囲で、延伸倍率はその延伸温度における降伏点倍率以下で行なわれなければならない。延伸倍率が降伏点倍率以上になると厚み斑が改良されない。また延伸温度は $T_g + 20^\circ C$ 未満であると分子のときほぐれが十分に行なわれないためか、予備延伸としての効果がなくなり、次の第2段目の縦方向延伸の際、配向結晶化が進行し、その後の横延伸に当り破断が多くなる。また第1段目の延伸温度が $130^\circ C$ より高い温度では実質上の配向がかからず、厚み斑の改良に効果がない。即ち本発明方法の第1のキーポイントは縦方向の第1段目の延伸を低倍率で行ない、無定形シート又はフィルムの厚み斑の増幅をできるだけ抑え、或る程度分子配向を促進させて次の工程での延伸が円滑に行なわれるようにすることにあ

- 9 -

また温度が高すぎると降伏点での応力のたちあがり小さくなり、低延伸倍率での配向があまり効かず、同時に厚み斑も大きくなる。また高倍率領域でも自然延伸領域が長くなるため、高倍率に延伸しても厚み斑はよくなる。即ち温度についても適切な領域がある。以上のような理由から厚み斑を改良し、製膜性の向上したフィルムを得るためには、縦方向の延伸条件は十分制限された範囲内で行なう必要がある。このような観点から、最初に低倍率で無定形の厚み斑が増幅しない程度の予備延伸を行ない、分子鎖を或る程度ときほぐし、次いで配向付与のための延伸を行なえば縦方向延伸時の厚み斑を最小にとどめることができ、分子の配向も円滑に進行するため高い $F_s$ 値のフィルムを得ることができることがわかつた。また延伸時の配向結晶化は横方向延伸後の厚み斑並びに横方向延伸時の破断性を左右する因子であるが、理由は不明ながらも、検討結果では、同一配向量の場合、従来の延伸法に比べて横方向延伸後の厚み

- 8 -

る。更に縦方向に2段目の延伸を行なうに当つては配向付与という観点から、延伸温度を1段目のそれより低目にしなければならず、 $70^\circ C$ 以上、第1段目の延伸温度( $T_1$ ) -  $10^\circ C$ 以下、好ましくは $70^\circ C$ 以上、 $T_1 - 15^\circ C$ 以下にする。 $70^\circ C$ 未満の温度では $F_s$ 値の高いフィルムが得られず、且つ厚み斑も大きくなり、また $T_1 - 10^\circ C$ より高い温度では一軸延伸フィルムの結晶化度が高くなり、横方向の延伸性が著しく悪化する。更に2段目の延伸倍率は1段目より大きくしなければならず、2段目の延伸倍率は2.0~4.5倍とする。好ましいのは2.5~4.0倍である。2倍より小さな倍率では $F_s$ 値の大きなフィルムを得ることができず、また厚み斑も大きくなり、4.5倍より大きな倍率では縦方向の配向が大きくなりすぎて、横方向の延伸を行なう際破断が生じる。また1段目延伸倍率と2段目延伸倍率の積は4.0~7.5倍の範囲内で行なわれなければならない、好ましいのは4.5~6.5倍である。この倍率の積が4.0倍未満では厚さ

斑が十分改良されないし、7倍より大きい倍率では横方向に延伸を行なう際、破断が多くなる。

更に二軸延伸フィルムの横方向の厚み斑を改良し、且つ延伸性を向上させるためには2段階延伸を行なつた後のフィルムの結晶化度が1.5~2.5%のものでなければならず、1.5%より小さいと横方向の厚み斑の改良が十分にできず、2.5%より大きい場合には横方向の延伸性が低下する。この結晶化度はキャストイング条件、原料の選定、延伸条件の組合わせ方などにより、所望の範囲内にすることができる。

上記の縦延伸を行なう装置としては、縦方向に2段階延伸できるものであれば如何なる型の装置(例えばロールの周速差を利用する装置)でもよく、また予熱或いは延伸工程で用いるロールの表面はフロスト加工、セラミック被覆加工してあつてもよく、更に延伸部でロール以外の加熱方式(例えば赤外線等による輻射加熱)を用いたものにも適用できる。特に第1段目の予熱延伸を行なう場合、フィルムがロールに粘

着するので、ロールの表面をセラミック等で加工するのが好ましい。

このようにして2段にわたつて縦方向に延伸したポリエステル一軸延伸フィルムを横方向に延伸するに際しては通常ステンターが用いられ、この延伸の倍率及び温度は通常この延伸で用いられている条件範囲で行なうことができる。即ち延伸倍率は2.0~4.5倍、延伸温度は50~130℃で行なえばよい。このようにして二軸延伸されたフィルムは例えば100~230℃の範囲で熱処理する。そして上記熱処理範囲の内、低温の方で処理するときは、良好な品質の熱収縮性フィルムが得られ、また上記熱処理範囲中、高温で処理するときは熱固定が行なわれ、熱寸法安定性が高く、且つ良好な物性のフィルムが得られる。

以上のようにして本発明の目的は達成される。

本発明についての以上の説明及び後述する実施例、比較例における物性の測定は次のようにして行なつた。ガラス転移点  $T_g$  は差動熱量計

-11-

(パーキンエルマー社製DSCモデル/B型)で測定した。そして第2図に示すように、無定形フィルムを室温から20℃/分の一定昇温速度で昇温させながら測定した示差熱分析曲線において、第2図の最初に発現する吸熱ピークにおける2本の接線A及びBの交点を  $T_g$  の値とする。通常無定形フィルムの  $T_g$  は、用いる触媒の違い、重合法の違いにより影響を受けるが、65~75℃の間にある。

$E_0$  値は5%伸度における応力を意味しており、測定条件は、サンプル幅6.25mm、サンプル長さは標点間で50mmとし、引張速度50mm/分である。

結晶化度の測定は密度勾配管法により、測定液として、 $n$ -ヘプタン及び四塩化炭素を用い、25℃の等温気下で密度を測定し、下記の式より算出した。

$$X_c = \frac{d - d_a}{d_c - d_a}$$

$$\begin{aligned} d_c &= 1.455 \\ d_a &= 1.335 \\ d &= \text{試料の密度} \end{aligned}$$

-13-

-12-

無定形フィルムの降伏点倍率とは第3図に示したように延伸時の応力-伸び曲線の自然延伸領域において引いた接線Cが応力-伸び曲線から離れる点Dにおける延伸倍率を指す。

製膜性の評価については100,000mm以上破断のないものを○、50,000~100,000mmの間で破断するものを△、50,000mm以下で破断するものを×とした。工業的には、×は全く実用化できないものであり、△はなんとか実用化できる程度である。厚み斑の表示は  $\delta/\bar{x} \times 100$  を用いて表示した。(  $\delta$  は厚み測定値の標準偏差、 $\bar{x}$  は厚み測定値の平均値)

実施例1

[1] = 0.66 のポリエチレンテレフタレートチップを290℃で熔融し、Tダイを通してシート状に押出した後、70℃に制御したキャストロール上で急冷し、厚さ160μmの無定形シート ( $T_g = 70^\circ\text{C}$ ) とした後、縦方向に170℃の温度で1.5倍の延伸を行ない、更に同じ方向に90℃の温度で3.3倍の延伸を行な

つた。この一軸延伸フィルムの全延伸倍率は4.95倍であり、結晶化度は2/5であつた。このフィルムをステンターで延伸温度100℃、延伸倍率3.5倍で横方向に延伸し、最後に200℃で熱固定を行ない、二軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの $E_h$ 値、厚み差、割裂性を下記第1表に示すが、何れの物性も良好であつた。

## 実施例2

実施例1と同じ原料を用い、同一の手法で無定形シートを得た後、縦方向に125℃で1.9倍延伸し、更に同じ方向に105℃で3.5倍延伸した。このフィルムの全延伸倍率は6.65倍であり、結晶化度は2/5であつた。このフィルムを実施例1と同じ条件で横方向に延伸し、更に熱固定した。得られた二軸延伸フィルムの特性を第1表に示す。

## 実施例3

実施例1と同一の原料を用い、同一の手法で無定形シートを作成した後、縦方向に100℃

で1.3倍延伸し、さらに同じ方向に75℃で3.3倍延伸した。得られたフィルムの全延伸倍率は4.29倍であり、結晶化度は1/5であつた。このフィルムを実施例1と同じ手法で横方向に延伸し、熱固定した。得られた二軸延伸フィルムの特性を第1表に示す。

## 実施例4

実施例1と同じ原料を用い、同一の手法で無定形シートを作成した後、縦方向に115℃で1.5倍延伸し、更に同じ方向に90℃で4.0倍延伸した。得られたフィルムの全延伸倍率は6.0倍であり、結晶化度は2/5であつた。このフィルムを実施例1と同様に横延伸し、更に熱固定を行なつた。得られた二軸延伸フィルムの特性を第1表に示す。

## 比較例1

実施例1と同じ原料を用い、同一の手法で無定形シートを作成した後、縦方向に105℃で2.9倍延伸し、更に同じ方向に90℃で1.7倍延伸した。得られたフィルムの全延伸倍率は

-15-

4.93倍であり、結晶化度は1/5であつた。このフィルムを実施例1と同様に横方向に延伸し、更に熱固定した。得られた二軸延伸フィルムの特性を第1表に示す。

## 比較例2

実施例1と同じ原料を用い、同じ手法で無定形シートを作成した後、縦方向に80℃で1.5倍延伸し、更に同じ方向に60℃で3.3倍延伸した。得られたフィルムの全延伸倍率は4.95倍であり、結晶化度は2/5であつた。このフィルムを実施例1と同様に横延伸し、更に熱固定した。得られた二軸延伸フィルムの特性を第1表に示す。

## 比較例3

実施例1と同じ原料を用い、同一温度で無定形シートを作成した後、縦方向に125℃で1.9倍延伸し、更に同じ方向に110℃で4.0倍延伸した。得られたフィルムの全延伸倍率は7.6倍であり、結晶化度は2/5であつた。かくして得られた一軸延伸フィルムを実施例1と

-16-

同様に横延伸し、更に熱固定した。このフィルムは縦延伸工程での切断が多く、収率は極めて悪かつた。得られた二軸延伸フィルムの特性を第1表に示す。

## 比較例4

実施例1と同じ原料を用い、同一の手法で無定形シートを作成した後、縦方向に90℃で4.0倍延伸した。得られた1段延伸フィルムの結晶化度は23.0%であつた。このフィルムを実施例1と同様に横方向に延伸し、更に熱固定した。得られた二軸延伸フィルムの特性を第1表に示す。

第1表

	縦方向延伸				縦延伸フィルム物性		二軸延伸フィルム物性			製造性 (縦方向の延伸性)
	温度℃		倍率		全延伸倍率	結晶化度Xc(%)	厚さmm		F <sub>0</sub> 値 kg/cm <sup>2</sup>	
	1段目	2段目	1段目	2段目			縦方向%	横方向%		
実施例1	107	90	1.5	3.3	4.95	21	1.8	2.3	16.3	○
実施例2	125	105	1.9	3.5	6.65	23	1.7	2.5	20.0	○
実施例3	100	75	1.5	3.3	4.29	19	2.4	2.9	13.0	○
実施例4	115	90	1.5	4.0	6.00	21	1.9	2.6	18.3	○
比較例1	105	80	2.9	1.7	4.93	17	5.6	4.3	12.0	○
比較例2	80	60	1.5	3.3	4.95	25	3.7	4.0	12.3	×
比較例3	125	110	1.9	4.0	7.60	27	1.6	2.3	21.1	×
比較例4	90	—	4.0	—	4.00	23	4.0	5.0	12.0	△

上記の実施例及び比較例からみて、本発明において規定する条件が満足させられるとき、始めて品質の優れた延伸フィルムが破断のトラブルを著しく低減して得られることが明らかである。

なお、上に説明し、実施例に示したところは本発明の理解を助けるため例示的に挙げたもの

であり、本発明はこれらの例示に拘束されることがなく、その要旨の範囲内でその他の変更、変形例を採ることができるものである。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図はポリエチレンテレフタレート（PET）の非晶質無定形シートの応力歪曲線、即ちこの無定形シートを縦延伸したときの延伸応力の延伸倍率による変化を各種の延伸温度について示した曲線の図表、第2図はガラス転移点を説明するための図面、第3図はフィルム延伸時の降伏点倍率を説明するための図表である。

第1図において縦軸は応力（kg/cm<sup>2</sup>）、横軸はフィルムの伸び（%）を表わし、第2図において縦軸は発熱、吸熱度を、横軸は温度を表わし、第3図において縦軸は応力、横軸は伸びを表わす。

出願人 ダイアホール株式会社

代理人 弁理士 木 邑 林



- 19 -

- 20 -

図1

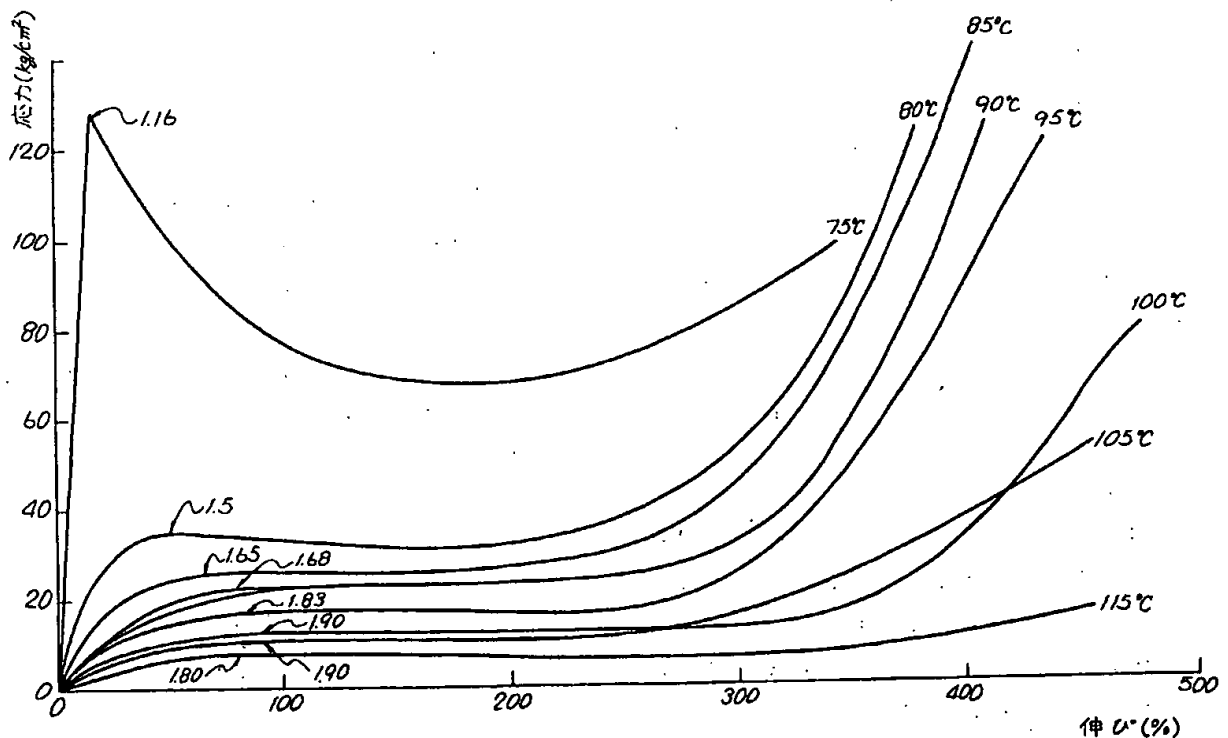


図 2

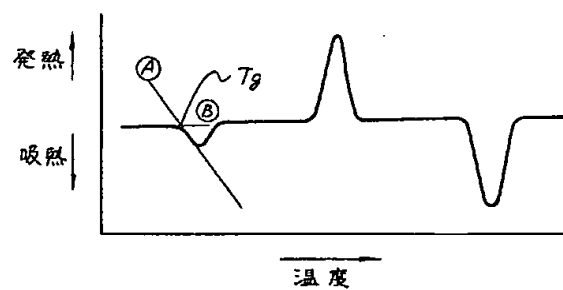


図 3

